

## ⑩ 公開特許公報 (A)

昭56-14569

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 D 11/16

識別記号

厅内整理番号  
6779-4 J

④公開 昭和56年(1981)2月12日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

## ⑥水性インキ

⑦特 願 昭54-89041  
 ⑧出 願 昭54(1979)7月12日  
 ⑨発明者 平野克己

名古屋市昭和区緑町3-17パイ  
ロットインキ株式会社内⑩出願人 バイロットインキ株式会社  
名古屋市昭和区緑町3-17

## 明細書

## 1 発明の名称

水性インキ

## 2 特許請求の範囲

必須成分として  $\beta$ -シクロデキストリン、着色剤および水を含有してなる水性インキ。

## 3 発明の詳細な説明

本発明は水性インキに関する。詳細には筆記具用、スタンプ用、記録計用等に好適な水性インキに関する。

本発明者は、 $\beta$ -シクロデキストリンを着色剤と水を必須とする水性着色液に配合することにより、諸種のプラスチック基材等への親和性、即ち濡れ性を著しく向上させた水性インキが得られることを見出した。さらに、このような効果が樹脂に対する着色液の詰み、裏抜け等の欠陥やインキの増粘をほとんど起こさせることなく、効果的に達成できることを見出し、本発明インキを提供するものである。

本発明インキは、プラスチック基材等への親

和性に優れた、高度の濡れ性と、紙質やプラスチックフィルムに対して詰み等の欠陥のない鮮明な着色像を与える性能を有し、しかも、これらの性能を比較的低粘度域で発現可能な水性インキである。

従来より開発した如き性能を水性インキに与えるために、種々の検討がなされているが未だ満足する性能が得られていない。例えば、プラスチック基材等への親和性、即ち濡れ性を向上させるために、インキ中に界面活性剤を添加することが広く実施されているが、所要の濡れ性を得る極度に界面活性剤を添加すると、表面張力の著しい低下がみられ、以下の如き欠陥を発生させる。この点をサインペンや万年筆等の筆記具を例示して説明すれば、欲質に筆記したとき筆跡のにじみや裏抜けが発生したり、墨品に衝撃や振動を加えるときインキのボタ落ちや、インキの飛び散り等の欠陥をしばしば発生する。このような欠陥を防ぐため、水溶性の樹脂、例えばポリビニルアルコール、セルロース誘導体、デキストリン等を添加すると

(1)

(2)

インヤを増粘化して、これらの筆記具のペン体からの円滑なインヤ混出性が阻害される。このように界面活性剤を墨水性向上の主剤として用いると、表面張力の低下を起こさせ、これにもとづく混融の欠陥を発生させるので、墨水性の向上には界面を生じており未だ満足な性能が得られていない。

しかしにプラスチック部材に対して水性インヤが固与する領域は多く、水性インヤの墨れ性向上は以下に例示する如く重大な要件と/orつている。

例えば、毛細管作用が機能するインヤ導通路をプラスチック材に形成した筆記具として、ボリアセタール樹脂やボリアミド樹脂に毛細管路を設けたプラスチックペン体を備えたマーキングペン、或いはボリアセタール樹脂の内部に、ボール保持部およびこれに連通するインヤ導通路等を一体的に設けたホールダーを備えた水性インヤボールペン等が挙げられる。ところで前記の如きプラスチックペン体は、墨水質を基準としてこれを磨削加工した墨水ペン体に比較して、相互に連絡した墨路を

(5)

毛細管が形成されず、従つて毛細管力の比較的弱いペン体であるから、ペン体を上向き状態で放置したとき、或いは倒立等を与えたとき、インヤがインヤ墨路体の方向にドロップバッファしてインヤ切れを起こしたり、うすい墨跡しか得られない等のいわゆる「インヤ飲み込み現象」を起こしがちであつた。同様に水性インヤボールペンにおいてボールを上向き状態で放置したり、倒立等を与えた場合、前記と同様な欠陥を発生していた。また、ポリエチレン樹脂等により形成された万年筆用インヤカートリッジ内におけるインヤの移動交替が円滑に行われず、墨水性不良を来たしていた。さらに、プラスチックシート材を墨水由とするオーバーヘッドプロジェクター用フィルムへの墨記に際してもインヤの墨れ性が固与するものであるが、良好な墨記性と歩みのない滑脱な墨路を有する満足なインヤがなかつた。

本発明インヤは、前記に例示した如き分野において、効果的に使用され従来インヤと比較して優れた性能を与えるものである。

(6)

以下に本発明インヤについて詳細に説明する。本発明は、必須成分として、 $\beta$ -シクロデキストリン、着色剤および水を含有してなる水性インヤである。

$\beta$ -シクロデキストリンは、カルグリコビラノースが7個環状にメ-1,6結合した環状オリゴ糖であり、各種の糖類の中で本発明の造成に最も効果的なことを見出した。 $\beta$ -シクロデキストリンの添加は、デキストリン等の糖類に比較して溶媒をほとんど増粘化させることなく機能させることができ。しかも水性媒体中へ添加することにより墨水のプラスチック基材等への親和性、即ち墨れ性を著しく向上させ、さらに軟質やプラスチックフィルムに対して飲み等の欠陥のない着色液の形成に有効なことを認めた。

従来の界面活性剤による水性インヤの墨れ性付与は表面張力の低下を伴なうものであるが、 $\beta$ -シクロデキストリンの添加による場合は、表面張力をほとんど変動させることなく造成されるので、飲み等の欠陥も発生させない。付随して色調の

(5)

鮮明性、なかんずく、墨光性の発現に効果がある。添加量を増大させても、増粘もわずかであるので、前記の如き性能を充分に發揮させる量を収容することが可能である。

$\beta$ -シクロデキストリンは、インヤ配合中に於いて0.2~1.5重量%の範囲内の添加が有効である。までも、0.5~1.0重量%の添加量が効果的である。添加量が0.5重量%未満の系では、その効果が少ない。一方、添加量を増大させるにつれて、効果が増大するが、1.0重量%を超えると絶対により $\beta$ -シクロデキストリンの析出を生じ易くなり、安定性の面で前記範囲が好適である。

適用される着色剤としては、水性媒体に溶解しないし、均一な分散を示すものであれば有効である。従来より使用されているエオシン0.8(O.I. 65880)、エリスロシン(O.I. 65480)、アシフドロキシン(O.I. 65610)、アシフドオレンジ0.2(O.I. 16280)、ソルブルブル-0.80(O.I. 63755)、モノリニエロー-(O.I. 67005)、タートラジン(O.I. 19

(6)

140), ベントブルー (C.I. 42045), ニグロシンブラック (C.I. 50620), アシッドブルー・ブラツク 10B (C.I. 20470) 等の酸性染料, ディープラツクエックス (C.I. 80235), ブラツク 0 (C.I. 85255), バイオレット 3B (C.I. 27905), スカイブルー 5B (C.I. 26400), フタロシアニンブルー (C.I. 76180) 等の藍色染料, ローダミン (O.I. 65160), フラビン (O.I. 49005), メチルバイオレット (O.I. 62585), ピクトリアブルー (O.I. 62595) 等の堿基性染料や, カーボンブラック等の顔料, 各種の加工顔料等が適用される。

本発明は着色剤と水を必須とした水性着色液に  $\beta$ -シクロデキストリンを添加することを特徴とするものであるが, 水性着色液には, 蒸発を抑制するための水溶性の有機溶剤, 例えば, エチレングリコール, ジエチレングリコール, トリエチレングリコール, プロピレングリコール, 1, 8-ブチレングリコール, オジグリコール, エテレ

(1)

ングリコールモノメチルエーテル, エチレングリコールモノブチルエーテル, エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート, グリセリン, 2-ヒドロキシン, メチル-2-ヒドロキシン, スルファン, ジメチルスルフオキシド, トリエタノールアミン, ジエタノールアミン, モノエタノールアミン等を添加することができる。また, 染料の溶解安定性向上のために尿素, ジメチルスルファン等のヒドロトロープ剤, デヒドロ酢酸ソーダ, 石灰酸, 安息香酸ソーダ等の防腐剤, 電気機器の金属部品の防錆を目的としたE-D-T-A等の防錆剤, ペン体その他の毛細管基材からのインキ漏出性をよくするために, 適宜, 界面活性剤等を添加することができる。また耐水性を付与したり, 貼度調整等のために水溶性樹脂, 例えば, カゼイン, シエラツク, マレイン酸樹脂, セルロース樹脂体, ポリビニルピロリドン, ポリビニアルコール等の適宜量を必要に応じ添加することができる。

(2)

以下に本発明インキの実施例および比較例インキについて説明し, その性能を比較する。尚, 配合例中の部は,すべて重量部を示す。

## 実施例 1

アシッドフロキシン (O.I. 45410)	1.0 部
サンセフトイエロー 707 (O.I. 15085)	... . 2.0 部
アシッドブリリアントブルー 707 (O.I. 62090)	... . 4.6 部
プロピレングリコール	... . 1.00 部
ジエチレングリコール	... . 1.50 部
フェノール	... . 0.2 部
ダウファンクス 2A1 (米国, ダウケミカル社 製アニオン活性剤, ドデシルフェニールエーテルスルホン酸ソーダ)	... . 0.8 部
$\beta$ -シクロデキストリン	... . 2.0 部
水	... . 64.5 部

上記成分を攪拌機を用いて常温で溶解させて、インペン用墨インキを得た。

## 比較例 1

(3)

実施例 1 の配合中の  $\beta$ -シクロデキストリンを除外した成分からなり、実施例 1 と同様な方法で得られたインペン用墨インキ。

## 実施例 2

エオシン 0B	... . 3.5 部
アシッドフロキシン	... . 2.0 部
ベーパーアイエロー 00 (ドイツ国, バイエル社 製酸性染料, O.I.ダイレクトイエロー 181)	... . 1.00 部
グリセリン	... . 1.00 部
エチレングリコール	... . 1.00 部
ダウファンクス 2A1	... . 0.8 部
フェノール	... . 0.4 部
$\beta$ -シクロデキストリン	... . 0.8 部
水	... . 63.0 部

上記成分を攪拌機を用いて、常温で溶解させて、インペン用墨インキを得た。

## 比較例 2

実施例 2 の配合中の  $\beta$ -シクロデキストリンを除外した成分からなり、実施例 2 と同様な方法で

00

得られたサインペン用インキ。

1本あたり

## 実験例 8

/アシッドブリタントブルーパコラ (0.I. 6 2 0 9 0 )	... . 6 5 部
チオジエチレングリコール	... . 1 0 0 部
エチレングリコール	... . 5 0 部
フェノール	... . 0 8 部
ラビゾールヨウ-80 (日本油脂社製、アニオン活性剤、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ80%水溶液)	... . 0 8 部
β-シクロデキストリン	... . 3 0 部
水	... . 7 4 9 部

上記成分を攪拌機を用いて常温で溶解させてサインペン用青インキを得た。

## 比較例 8

実験例 8 の配合中の β-シクロデキストリンを除外した成分からなり、実験例 8 と同様な方法で得られたサインペン用青インキ。

## 実験例 9

ウォーターブラフタ #186 (0.I. 2 0 4 7 0

ml

... . 7 0 部

グリセリン ... . 5 0 部

チオジエチレングリコール ... . 1 0 0 部

安息香酸ソーダ ... . 0 5 部

β-シクロデキストリン ... . 4 0 部

水 ... . 7 3 5 部

上記成分を攪拌機を用いて、常温で溶解させて水性インキボールペン用黒インキを得た。

## 比較例 9

実験例 9 の配合中の β-シクロデキストリンを除外した成分からなり、実験例 9 と同様な方法で得られた水性インキボールペン用黒インキ。

前記実験例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 6 のインキについて下記の要領で試験し、その性能を比較した。

## (1) 試験用筆記具

「サインペン」は、ポリアセタール樹脂の内部軸方向に 0.0 8 ~ 0.0 5 mm の複数の毛細管を設けてなるペン体を軸筒先端部に固定し、その後端を軸筒を集成加工したインキ吸収体に接続させて

03

表(1)

インキ	サインペン	水性ボールペン
実験例 1	0	0
比較例 1	9	1 6
実験例 2	0	0
比較例 2	1 1	1 1
実験例 3	0	0
比較例 3	1 6	1 8
実験例 4	0	0
比較例 4	1 8	8 0

(注) 数字は各供試本数 50 本中のインキ飲込みによる筆記不良本数を示す。

## 実験例 5

ペントブルー (0.I. 6 2 0 6 5 ) ... 0 4 部

チノリニエロー (0.I. 4 7 0 0 5 ) ... 0 8 部

β-シクロデキストリン ... . 0 8 部

石炭酸 ... . 0 1 部

水 ... . 9 8 . 6 部

上記成分を攪拌機を用いて、常温で溶解させて

04

試験結果は下記表(1)に示す。

03

万年筆用緑色インキ（表面張力 8.7  $\text{dyn/cm}$  20°C）を得た。

## 比較例 5

実施例 5 の配合中の  $\beta$ -シクロデキストリンを除外した成分からなり実施例 5 と同様な方法で得られたインキ（表面張力 1.8  $\text{dyn/cm}$  20°C）。  
3時間後  
4分加熱

## 実施例 6

タートラジン (O.I. 19140) . . . . .	1.5 部
モノリニエロー . . . . .	1.0 部
$\beta$ -シクロデキストリン . . . . .	2.0 部
エチレングリコール . . . . .	0.5 部
水 . . . . .	95.0 部

上記成分を搅拌器を用いて、常温で溶解させて  
万年筆用黄色インキ（表面張力 3.5  $\text{dyn/cm}$  20°C）を得た。

## 比較例 6

実施例 6 の配合中の  $\beta$ -シクロデキストリンを  
除外した成分からなり実施例 6 と同様な方法で得  
られたインキ（表面張力 3.5  $\text{dyn/cm}$  20°C）。  
3時間後  
4分加熱

上記実施例 5, 6 および比較例 5, 6 のインキ

05

について下記の要領で試験し性能を比較した。

## ①試験項目および方法

## ②インキカートリッジ内のインキ交着性

ポリエチレン樹脂製のインキカートリッジ内に  
原配カートリッジの 1/2 容量のインキを充填  
後、上端部を密栓して、そのまゝ直立状態であ  
る 3 時間放置した後、反転させて、インキが交  
着移動する状況を調べる。

## ③耐インキボタ落ち性

それぞれのインキを充填したポリエチレン樹脂  
製インキカートリッジを接着した万年筆を 0°C  
・ 1 時間恒温放置後直ちに 50°C・2 時間恒温  
放置（ペン体部を下向き状態）を行ない、ヤナ  
フア内へのインキボタ落ちの有無を調べる。

## ④インキの飛び散り

それぞれのインキを充填したポリエチレン樹脂  
製インキカートリッジを接着した万年筆につい  
て、ペン体部を下向き状態にして 80°C の高さ  
から床上に落下させ、ヤナフア内のインキの飛  
び散りによる汚染状況を観察する。

06

## ④筆跡の読み

市販のレポート用紙に文字を筆記し、筆跡の読み  
み状況を観察する。

試験結果を下記表(2)に示す。

表(2)

インキ	インキの 交着性	耐インキ ボタ落ち性	インキの 飛び散り	筆跡の 読み
実施例 5	○	○	○	○
比較例 5	○	×	×	△
実施例 6	○	○	○	○
比較例 6	×	-	-	-

○：優、△：良、×：不良を示す。比較例 6  
のインキはインキの交着が行なわれない為、  
筆記不能となつた。

## 実施例 7

タートラジン . . . . .	1.5 部
バイオレット BB (O.I. 27905) . . . . .	2.0 部
バントブラン . . . . .	2.0 部
ニグロシンブルック (O.I. 50620) . . . . .	4.0 部
エチレングリコール . . . . .	1.00 部
$\beta$ -シクロデキストリン . . . . .	4.0 部

07

スコアロール 900 . . . . . 0.8 部  
水 . . . . . 76.2 部  
上記成分を搅拌器を用いて、1.5 時間、60°C  
80°C の加温下で溶解させてオーバーヘッドプロ  
ジェクター (OHP) 用墨インキ（粘度 3.2 セン  
チボイス、20°C）を得た。

## 比較例 7

実施例 7 の配合中の  $\beta$ -シクロデキストリンを  
除外した成分からなり実施例 7 と同様な方法で  
得られたインキ（粘度 3.0 センチボイス、20°C  
）。

同記実施例 7 および比較例 7 のインキについて  
、ポリエスチル樹脂を酸化加工してなるペン体を  
備えた OHP 用マーカーにそれぞれインキを充填  
し、各種プラスチックフィルム面上への筆記性能  
を調べる。結果を表(3)に示す。

08

表(3)

インヤ	アセテート フィルム	塩化ビニル フィルム	ポリエスチル フィルム	ポリプロピレン フィルム
実験例7	◎	○	○	○
比較例7	△	×	×	×

判定基準

- ：筆記由への円滑なインヤ流出性を示し、墨跡かつぶみのない墨跡を与えたもの（◎は特に良好なもの）
- △：墨跡の判読が困難なもの
- ×：墨跡のヘッジがみられ、墨跡の判読が不能なもの

## 実験例8

エオシン 0.8	...	0.5 部
マノリンイエロー	...	4.0 部
$\beta$ -シクロデキストリン	...	5.0 部
エチレングリコール	...	2.0 部
ノイゲンP(ア-エチル基(株)製ハカル社社製)	...	0.3 部
水	...	70.2 部

上記成分を60～80℃に加温し、攪拌器により約3時間攪拌溶解させて褐色インヤ(粘度3.8

cc

センチボイス、20℃)を得た。

## 比較例8

実験例8の配合中の $\beta$ -シクロデキストリンを同量の黄色デキストリンに置き換え、実験例8と同様な方法で得られたインヤ(粘度5.2センチボイス、20℃)。

相応実験例8および比較例8のインヤを、ポリエスチル膜面を樹脂加工したペン体(空欄率約35%)に備え、これと接触するよう墨筒管からなるインヤ吸収部を被着してなるタインペンに充填して筆記したところ、実験例8のインヤは比較例インヤに比較して円滑なインヤ流动性を示す同時に、鮮明な橙色の螢光性の墨跡を得た。このように $\beta$ -シクロデキストリンは増粘化をほとんど起こさせることなく機能するばかりでなく、付随して螢光性の発現にも効果的な結果を示した。

本発明インヤは前記した試験結果にみられる如く、プラスチック材に対し親和性の優れた、高度の潤滑性を有しており、水性インヤのこの種材質への潤滑性の欠如による欠點を解消できると共に

④

・紙質やプラスチックフィルムに対して痛み等の欠陥を発生させることなく、鮮明な着色像を与えるために寄与するものである。

しかも、このような効果をインヤの増粘化を伴うことなく、比較的低粘度域で発現できるので毛細管機能を利用する分野で特に効果的である。

筆記具用インヤについて実験例は記載されているが、必要に応じ適宜の粘性を付与したり、耐水性を向上させるために水溶性樹脂等を配合することにより、スタンプインヤ、印刷インヤ等の分野に適用できることはいうまでもない。

特許出願人 ベイロットインヤ株式会社

④

## Best Available Copy

104-22

SU 142 49102

JA 9014554

Feb 1951

24408 D/14 PILOT INK KK 12.07.79-JP-089041 //2.02.81) C09d-11/16 Ag. ink contg. beta:cyclodextrin and colouring agent - has good compatibility with plastics, does not blot paper, and gives sharp coloured images	A97 G02 (A11) PLC 12.07.79 *J3 0014-569	A/3-A. 12-W7D) G(2-A4A)
12.07.79 as 089041 (6pp) Addition of beta-cyclodextrin imparts favourable properties with only little increase in viscosity. Its amount is e.g. 0.3-15 (0.5-10) wt.% based on the ink compass. The colouring agents are e.g. Eosin GH, Erythrosine, Acid Orange CX, Soluble Blue OBC, Quinoline Yellow etc. For preventing evapn., an organic solvent, e.g. ethylene glycol, propylene glycol etc. may be added. The ink may further contain a hydrotops agent, e.g. urea, dimethylsulphone etc., preservative, e.g. sodium dehydroacetate, phenol, sodium benzoate etc., rust preventive, e.g. E.D.T.A. etc., surfactant, a water-soluble resin to impart water resistance, adjust the viscosity, e.g. casein, maleic acid resin, cellulose deriv. PVP etc. For example, a black ink is prep'd. by mixing 1.8 pt. of Acid Purpurin (C.I. 43410), 2.0 pts. of Sunset Yellow PCP (C.I. 13388), 4.4 pts. of Acid Brilliant Blue (C.I. 42000), 10.0 pts. of propylene glycol, 15.0 pts. of diethylene glycol, 0.2 pt. of phenol, 0.3 pt. of sodium dodecylphenyl ether sulphonate, 2.0 pts. of beta-cyclodextrin and 84.9 pts. of water at normal temperature. The ink has good wetting properties, and does not blot on plastic films.	394	

Japanese Kokai Patent Application No. Sho 56[1981]-14569

---

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Company, Custom Division  
P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 393-39121

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 56[1981]-14569

Int. Cl.<sup>3</sup>: C 09 D 11/16  
Sequence Nos. for Office Use: 6779-4J  
Application No.: Sho 54[1979]-89041  
Application Date: July 12, 1979  
Publication date: February 12, 1981  
No. of Inventions: 1 (Total of 6 pages)  
Examination Request: Not requested

## WATER-BASED INK

Inventor: Yoshimi Hirano  
c/o Pilot Ink K.K. 3-17  
Midori-cho, Showa-ku,  
Nagoya-shi  
  
Applicant: Pilot Ink K.K.  
3-17 Minori-cho,  
Showa-ku, Nagoya-shi

[There are no amendments to this patent.]

Claim

A water-based ink composition including  $\beta$ -cyclodextrin, coloring agent, and water as the necessary components.

Detailed explanation of the invention

Said invention relates to a water-based ink. More specifically, it relates to a water-based ink suitable for writing devices, stamps, recording meters, etc.

Said inventor found that by blending  $\beta$ -cyclodextrin in a water-based coloring solution in which coloring agent and water are the necessary components, it is possible to obtain a water-based ink which noticeably improves the affinity, namely, wettability for various plastic substrates, etc. Furthermore, it was found that said effect prevents the generation of defects such as show-through, blotting, etc., in the colored image with respect to the paper and increase in the viscosity of the ink, thus the ink of said invention is provided.

The ink of the invention is a water-based ink which has the capability of providing clear colored images without defects, such as blotting, with respect to paper and plastic film, high degree of wettability, and superior affinity for plastic substrates, etc., and moreover, can realize said capability in a relatively low viscosity range.

Various examinations have been conducted conventionally in order to provide said capability to the water-based ink but satisfactory performance has yet to be obtained. For example, adding a surfactant to the ink in order to improve the affinity for plastic substrates, etc., namely, wettability, is being done widely, but when a surfactant is added to the extent of obtaining the necessary wettability, there is a noticeable decrease in the surface tension and the following defects are generated. When this point is explained by giving writing devices such as felt

pen, fountain pen, etc., as examples, show-through and blotting are created in the handwriting when written on paper, and when the product is subjected to vibrations or impact, defects such as dripping of the ink or scattering of the ink often occur. When a water-soluble resin, for example, polyvinyl alcohol, cellulose derivative, dextrin, etc., is added in order to prevent said defects, the viscosity of the ink is increased and the property of smooth ink flow from the pen member of said writing device is hindered. When a surfactant is thus used as the primary agent for improving the wettability, a decrease in the surface tension is caused and various defects based on this are generated. Thus there is a limit to improving the wettability, and satisfactory performance has yet to be obtained.

However, the areas to which water-based ink contributes with respect to plastic members is great, thus improving the wettability of water-based ink is a very important requirement as noted below.

For example, as a writing device with an ink path manifesting a capillary function with a plastic material, a marking pen with a plastic pen member provided with capillary voids in a polyamide resin or a polyacetal resin, a water-based ink ball-point pen with a holder provided with a ball-holding part and ink guide voids connected to it as one body on the inside of a polyacetal resin, etc. can be cited. Said plastic pen member is not formed with mutually connected fine capillaries when compared with the fibrous pen body made of fibrous material bundled and resin finished, thus it is a pen member with a relatively weak capillary force so when the pen member is stored facing upward or when subject to impact, etc., there was a

tendency to cause so-called "ink intake phenomenon" such as generating omission of ink by the ink dropping back in the direction of the ink-containing, member, or [there was the tendency of] being able to obtain only light handwriting. When the ball was placed facing upward in a water-based ink ball-point pen or when subjected to impact, etc., similar defects were generated. Also, exchange of the ink within the ink cartridge of a fountain pen made of polyethylene resin, etc., could not be executed smoothly and caused defects in the writing property. Furthermore, even when writing on a film for overhead projectors which uses a plastic sheet material as the writing surface, the wettability of the ink is important, but a satisfactory ink which provides clear writing without blotting and has a favorable writing property did not exist.

The ink of the invention provides superior performance compared to conventional inks and can be used effectively in the fields noted above.

Below, the ink of the invention will be explained in detail. Said invention is a water-based ink which includes  $\beta$ -cyclodextrin, coloring agent, and water as the necessary components.

$\beta$ -cyclodextrin is a cyclic oligosaccharide in which seven D-glycopyranose units are  $\alpha$ -1,4 linked into a ring, and it was found to be most effective out of the various saccharides for achieving said invention. Addition of  $\beta$ -cyclodextrin hardly causes an increase in the viscosity of the solution when compared to saccharides such as dextrin, etc. Moreover, it was found that by adding an aqueous solvent, the affinity for various plastic substrates, etc., namely the wettability, is improved noticeably,

and [the ink] is effective for forming colored images without defects such as blotting with respect to paper and plastic film.

Bestowing wettability to conventional water-based ink with a surfactant caused a decrease in the surface tension, but in the case of adding  $\beta$ -cyclodextrin, defects such as blotting, etc., are not generated since the objective is achieved without varying the surface tension. In addition, there is the effect of realizing sharpness in the tone, particularly, in the fluorescent property. Even if the added quantity is increased, the increase in viscosity is minimal so it is possible to add it in quantity which sufficiently manifests said performance.

It is effective to add the  $\beta$ -cyclodextrin within a range of 0.2-15 wt% to the ink blend. In particular, an add quantity of 0.5-10 wt% is effective. When the added quantity is less than 0.5 wt%, the effect is minimal. On the other hand, the effect increases as the added quantity is increased but when it exceeds 10 wt%, there is a tendency for precipitation of  $\beta$ -cyclodextrin to occur easily over time, so said range is preferable from the point of view of stability.

As the coloring agent used, if it dissolves in the aqueous medium and manifests even dispersion, it is effective. Conventional acid dyes such as eosin GH (C.I. 45880)\*, erythrosin (C.I. 45480), acid furoxin [transliteration] (C.I. 45410), Acid Orange GX (C.I. 16280), Soluble Blue OBC (C.I. 42755), Quinoline Yellow (C.I. 47005), Tartrazine (C.I. 19140),

---

\*[Editor's note. It is difficult to distinguish between the number 3 and the number 8 in the original document. Best estimates have been given.]

Patent Blue (C.I. 42045), Nigrosine Black (C.I. 50420), Acid Blue-Black 10B (C.I. 20470), etc.; direct dyes such as Deep Black EX (C.I. 30235), Black G (C.I. 85255), Violet BB (C.I. 27905), Sky Blue 5B (C.I. 24400), phthalocyanine blue (C.I. 74180), etc.; basic dyes such as rhodamine (C.I. 45160), flavine (C.I. 49005), methyl violet (C.I. 42585), Victoria Blue (C.I. 42595), etc.; pigments such as carbon black, etc., various processed pigments, etc., can be used.

Said invention is characterized by the fact that  $\beta$ -cyclodextrin is added to a water-based coloring solution which has coloring agent and water as necessary components, but it is possible to add a water-soluble organic solvent to said water-based coloring solution in order to suppress evaporation, for example ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol, 1,8-butylene glycol, thioglycol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monethyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol monomethyl ether acetate, glycerin, 2-pyrrolidone, N-methyl-2-pyrrolidone, sulfoian, dimethyl sulfoxide, triethanolamine, diethanolamine, monoethanolamine, etc. It is also possible to add a hydrotrope such as urea dimethyl sulfone, etc., for improving of dissolution stability of the dye, a mildewproofing agent such as sodium acetate dihydrate, phenol, sodium benzoate, etc., a rustproofing agent such as EDTA, etc. with the objective of preventing rusting of the metal parts of the writing device, a surfactant, etc., for making the ink flowing property from the pen member or other capillary material favorable. Also, it is possible to add a suitable amount of water-soluble resin for adjusting the viscosity or bestowing waterproofing property according to

necessity, such as casein, shellac, maleic acid resin, cellulose derivative, polyvinylpyrrolidone, polyvinyl alcohol, etc.

Below, application examples of ink of the invention and ink of the comparative examples will be explained, then the performance will be compared. The parts in the blend examples all indicate parts by weight.

Application Example 1

Acid furoxin (C.I. 45410)	1.6 parts
Sunset Yellow FCF (C.I. 15985)	2.0 parts
Acid Brilliant Blue FCF (C.I. 42090)	4.4 parts
Propylene glycol	10.0 parts
Diethylene glycol	15.0 parts
Phenol	0.2 part
Dow Fax [transliteration] 2AI (anionic active agent made by Dow Chemicals U.S.A., dodecyl phenyl ether sodium sulfonate)	0.3 part
$\beta$ -cyclodextrin	2.0 parts
Water	64.5 parts

Said components were dissolved at standard temperature using an agitator, and a black ink for felt pens was obtained.

Comparative Example 1

A black ink for felt pens was obtained by the same method as Application Example 1, composed of components excluding the  $\beta$ -cyclodextrin in the blend of Application Example 1.

Application Example 2

Eosine GH	3.5 parts
Acid furoxin	2.0 parts
Paper Yellow GG (direct dye made by Bayer Co., Germany, C.I. Direct Yellow 181)	10.0 parts
Glycerin	10.0 parts
Ethylene glycol	10.0 parts
Dow Fax 2AI	0.3 part
Phenol	0.4 part
$\beta$ -cyclodextrin	0.8 part
Water	63.0 parts

Said components were dissolved at standard temperature using an agitator, and a red ink for felt pens was obtained.

Comparative Example 2

A red ink for felt pens was obtained by the same method as Application Example 2, composed of components excluding the  $\beta$ -cyclodextrin in the blend of Application Example 2.

Application Example 3

Acid Brilliant Blue FCF (C.I. 42090)	6.5 parts
Thiodiethylene glycol	10.0 parts
Ethylene glycol	5.0 parts
Phenol	0.3 part
Rabisol [transliteration] B-80 (product of Nippon Oils and Fats, anionic surfactant, 80% aqueous sodium dioctylsulfosuccinate solution)	0.3 part
$\beta$ -cyclodextrin	3.0 parts
Water	74.9 parts

Said components were dissolved at standard temperature using an agitator, and a blue ink for felt pens was obtained.

Comparative Example 3

A blue ink for felt pens was obtained by the same method as Application Example 3, composed of the components excluding  $\beta$ -cyclodextrin in the blend of Application Example 3.

Application Example 4

Water Black #186 (C.I. 20470)	7.0 parts
Glycerin	5.0 parts
Thiodiethylene glycol	10.0 parts
Sodium benzoate	0.5 part
$\beta$ -cyclodextrin	4.0 parts
Water	73.5 parts

Said components were dissolved at standard temperature using an agitator, and a black ink for water-based ink ball-point pens was obtained.

Comparative Example 4

A black ink for water-based ink ball-point pens was obtained by the same method as Application Example 4, composed of the components excluding  $\beta$ -cyclodextrin in the blend of Application Example 4.

The inks of said Application Examples 1-4 and Comparative Examples 1-4 were subjected to the following tests and the performance was compared.

(1) Writing device for the test

As the "felt pen," a pen member composed by providing several capillaries with a width of 0.03-0.05 mm in the axial direction on the inside of polyacetal resin fixed to the tip of a cylinder, then the terminal connected to the ink-containing member of bundled fibers, was used, and as the "water-based ball-point pen," [a pen] formed of the ball-holding part surrounding a ball at the tip, the ink guide with several ink guide voids connected to the ball-holding part, and the guide core support hole for inserting the ink guide core which delivers the ink to said ink guide, as one body of polyacetal resin, and constituted so as to feed the ink of the ink-containing member placed at the back of the ball at the tip by inserting the ink guide core of

resin processed fibers into said guide core support hole was used.

(2) Ink intake test

The inks in Application Examples 1-4 and Comparative Examples 1-4 were filled respectively into the ink-containing member of said "felt pen" and "water-based ball-point pen," 50 pieces each of samples having favorable ink flow right after the assembly were selected, a writing test was performed after storage for 10 days with the writing tip turned end up, and the number of writing defects due to ink intake was checked.

The test results are shown in Table I below.

Table I

① インキ	サインペン	水性ボールペン
実施例 1	0	41
比較例 1	9	14
実施例 2	0	0
比較例 2	11	11
実施例 3	0	0
比較例 3	14	18
実施例 4	0	0
比較例 4	16	80

(注) 数字は各供試本数50本中のインキ  
飲込みによる筆記不良本数を示す。

Key: 1 Ink  
2 Application example

- 3 Comparative example  
4 Felt pen  
5 Water-based ball-point pen  
6 (Note) The numbers indicate the number of writing defects due to ink intake from the sample count of 50 for each.

Application Example 5

Patent Blue (C.I. 42045)	0.4 part
Quinoline Yellow (C.I. 47005)	0.3 part
$\beta$ -cyclodextrin	0.8 part
Phenol	0.1 part
Water	98.4 parts

Said components were dissolved at standard temperature using an agitator, and a green ink for fountain pens (surface tension 48.7 dyne/cm 20°C) was obtained.

Comparative Example 5

An ink (surface tension 51.8 dyne/cm 20°C) was obtained by the same method as Application Example 5, composed of components excluding  $\beta$ -cyclodextrin in the blend of Application Example 5.

Application Example 6

Tartrazine (C.I. 19140)	1.5 part
Quinoline Yellow	1.0 part
$\beta$ -cyclodextrin	2.0 parts

Ethylene glycol	0.5 part
Water	95.0 parts

Said components were dissolved at standard temperature using an agitator, and a yellow ink for fountain pens (surface tension 53.5 dyne/cm 20°C) was obtained.

#### Comparative Example 6

An ink (surface tension 53.5 dyne/cm 20°C) was obtained by the same method as Application Example 6, composed of components excluding  $\beta$ -cyclodextrin from the blend for Application Example 6.

The following tests were performed on the inks in said Application Examples 5 and 6 and Comparative Examples 5 and 6, and the performance [of the inks] was compared.

##### (1) Testing items and method

###### 1. Ink changeability within the ink cartridge

After filling the ink inside an ink cartridge made of polyethylene resin at  $\frac{1}{2}$  the capacity of said cartridge, the top end part was plugged, and after storage for 24 h as is in the vertical state, it was inverted to check the state of change of the ink.

## 2. Ink drip resistance

Immediately after storage a fountain pen loaded with an ink cartridge made of polyethylene resin filled with the respective ink [samples] for 1 h at 0°C in the horizontal state, they were stored in the vertical state for 2 h at 50°C, and the presence of ink that dripped into the cap was checked.

## 3. Ink scattering

A fountain pen loaded with an ink cartridge made of polyethylene resin filled with the respective ink [samples] was dropped on the floor from a height of 80 cm with the pen member facing upward, and the soiled state within the cap due to scattering of the ink was observed.

## 4. Blotting of the handwriting

Characters are written on a commercial report paper and the blotting state of the writing is observed.

The test results are shown in Table II below.

Table II

1 インキ	インキの 交換性	耐インキ めがけ性	インキの 飛び散り性	墨跡の よさ
実験例 5	○ (6)	○ (7)	○ (5)	○ (7)
比較例 5	○	×	×	△
実験例 6	○	○	○	○
比較例 6	×	-	-	-

(○: 優, △: 良, ×: 不良を示す。比較例 6 のインキはインキの交換が行なわなかったため、筆記不能とせつた。)  
10

- Key:
- 1 Ink
  - 2 Application Example
  - 3 Comparative Example
  - 4 Application Example 6
  - 5 Comparative Example 5
  - 6 Changeability of the ink
  - 7 Ink drip resistance
  - 8 Scattering of ink
  - 9 Blotting of writing
  - 10 ○: Very good, △: good, ×: defective. Ink of Comparative Example 6 does not undergo changing of the ink so the writing was defective.

#### Application Example 7

Tartrazine	1.5 parts
Violet BB (C.I. 27905)	2.0 parts
Patent Blue	2.0 parts
Nigrosine Black (C.I. 50420)	4.0 parts
Diethylene glycol	10.0 parts
$\beta$ -cyclodextrin	4.0 parts
Scoraleole [transliteration] 900	0.3 part
Water	76.2 parts

Said components were heated and dissolved at 60-80°C for 1.5 h using an agitator, and a black ink (viscosity 3.2 cP, 20°C) for overhead projectors (OHP) was obtained.

#### Comparative Example 7

An ink (viscosity 3.0 cP 20°C) was obtained by the same method as Application Example 7, composed of components excluding the  $\beta$ -cyclodextrin in the blend of Application Example 7.

The writing performance of the inks in said Application Example 7 and Comparative Example 7 on various plastic film surfaces were checked by filling the ink in a marker for OHP provided with a pen member composed of resin finished polyester fiber. The results are shown in Table III.

Table III

1 イ ン ク ト	2 ア セ テ ー ト フ ィ ル ム	3 塩 化 ビ ニ ル フ ィ ル ム	4 ポ リ エ ス チ レ ン フ ィ ル ム	5 ポ リ プロ ピ レ ン フ ィ ル ム
※ 考 察 例 7	◎ ④	○ ⑤	○ ⑥	○ ⑦
比 較 例 7	△	×	×	×

判定基準  
○：筆記面への凹凸をインク吸出性を示し。  
(筆厚かつぶみのない筆跡を与えたもの)  
◎は特に良好なもの  
△：筆跡の凹凸が出現なもの  
×：筆跡のヘジヤがみられ、筆跡の凹凸が不  
能なもの

- Key:
- 1 Ink
  - 2 Application Example 7
  - 3 Comparative Example 7
  - 4 Acetate film
  - 5 Vinyl chloride film

- 6 Polyester film
- 7 Polypropylene film
- 8 Evaluation reference
- Indicates a smooth ink flowing property on the writing surface and provided writing of thick concentration without blotting (○ is very favorable).
- △ That in which the writing is difficult to decipher
- ✗ That in which deciphering the writing is impossible due to blotting of the writing

#### Application Example 8

Eosine GH	0.5 part
Quinoline Yellow	4.0 parts
β-cyclodextrin	5.0 parts
Ethylene glycol	20.0 parts
Noygen P (product of Daiichi Koggyo	
Seikyaku K.K., nonionic surfactant	0.3 part
Water	70.2 parts

Said components were dissolved for 2 h with an agitator by heating to 60-80°C and an orange ink (viscosity 3.8 cP, 20°C) was obtained.

#### Comparative Example 8

An ink (viscosity 5.2 cP, 20°C) was obtained by the same method as Application Example 8 by substituting the β-cyclodextrin in the blend of Application Example 8 with the same amount of yellow dextrin.

When the inks in said Application Example 8 and Comparative Example 8 were filled in a felt pen composed by loading an ink-containing member provided with a pen member (percentage of voids about 35%) with resin finished polyester fiber and composed of fibrous material connected to said pen, member and writing was performed. The ink of Application Example 8 indicated smooth ink tracking property compared to the ink of the comparative example and at the same time, fluorescent writing of sharp orange color was obtained. As noted above, in addition to  $\beta$ -cyclodextrin functioning without causing an increase in viscosity, effective results were manifested in realizing the fluorescent property.

The ink of said invention has superior affinity with respect to plastic materials, has a high degree of wettability, can eliminate defects due to a lack of wettability of the water-based ink to various materials, and contributes to providing sharp colored images without generating defects such as blotting, etc., with respect to plastic film and paper, as evident from said test results.

Moreover, said effects are manifested at a relatively low viscosity range without an accompanying increase in the viscosity of the ink so it is particularly effective in fields which utilize the capillary function.

Application examples for ink in writing devices are noted but needless to say it can be applied in fields such as stamp ink, printing ink, etc., by blending water-soluble resin, etc., in order to improve the waterproofing property and to bestow suitable viscosity according to necessity.